

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82335

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup> C 0 8 G 18/18 // (C 0 8 G 18/18 101:00)	識別記号 N F V	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
----------------------------------------------------------------------------	---------------	--------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-224408

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 石田 政喜

山口県下松市東豊井896番地の7

(72) 発明者 玉野 豊

山口県徳山市大字四熊216番地の5

(72) 発明者 奥園 修一

山口県下松市東陽4丁目14番5号

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム製造用触媒

(57) 【要約】

【目的】 硬質ポリウレタンフォーム製造時、フォームのキュア性に優れる触媒を提供する。

【構成】 (A) 1, 3, 5-トリス(3-アミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジンと (B) ペンタメチルジエチレントリアミン及び/またはビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルから成り、その重量比 (A) / (B) が 5 / 95 ~ 95 / 5 の範囲にある硬質ポリウレタンフォーム製造用触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 1, 3, 5-トリス(3-アミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジンと(B)ペンタメチルジエチレントリアミン及び/またはビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルから成り、その重量比(A)/(B)が5/95~95/5の範囲にあることを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム製造用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤、整泡剤及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させる、硬質ポリウレタンフォーム製造の際に用いる触媒に関する。更に詳しくは、ポリウレタンフォーム製造時のキュア性、脱型性に優れた硬質ポリウレタンフォーム製造用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒に対し、高度な触媒機能が要求されている。例えば、電気冷蔵庫用断熱材や建築材料としての硬質ポリウレタンフォームなどでは製品が大型化かつ形状が複雑化してきている。このため、ポリウレタンフォームの生産性を向上させる為、脱型時間を短縮するキュア性の高い触媒などが求められている。

【0003】さらに、従来これらフォーム製造に多量に使用されてきたクロロフルオロカーボン(以下CFCと略す)系発泡剤であるトリクロロモノフルオロメタン(以下CFC-11と記載)、ジクロロジフルオロメタン(以下CFC-12と記載)等は、昨今のフロン問題により量的削減が図られ、代わりに発泡剤としてジクロロモノフルオロエタン(以下HCFC-141bと記載)、ジクロロトリフルオロエタン(以下HCFC-123と記載)等のハイドロクロロフルオロカーボン(以下HCFCと略す)を使用するシステムの検討がなされている。しかし、発泡剤として特にHCFCを使用すると、HCFCによるポリウレタン樹脂の可塑性の為、フォームのキュア性が悪化し結果的に生産性が大きく低下するという問題があった。

【0004】従来、ポリウレタン製造用の触媒としては、有機錫等の有機金属化合物及びアミン化合物が用いられてきた。しかしながら、これら従来系触媒では、前述した触媒に要求される機能、即ちポリウレタンフォーム製造時のフォームのキュア性が十分とはいえなかった。とりわけ、CFC系発泡剤代替にHCFCを使用する硬質ポリウレタンフォーム処方におけるフォームのキュア性の改良は、大きな問題点であり早急な改善が望まれていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】これら前記事情に鑑み、本発明は硬質ポリウレタンフォーム製造時、フォームのキュア性に優れた触媒を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリウレタンフォーム製造において触媒に着目し、鋭意検討を重ねた。

【0007】その結果、(A) 1, 3, 5-トリス(3-アミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジンと(B)ペンタメチルジエチレントリアミン及び/またはビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルから成る触媒であって、その触媒組成物の重量比(A)/(B)が5/95~95/5の範囲である触媒を硬質ポリウレタンフォーム処方に使用すると、1, 3, 5-トリス(3-アミノプロピル)-s-トリアジン単独、あるいはペンタメチルジエチレントリアミン単独、更にはビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル単独で使用した時よりもフォームのキュア性改良に優れ、また他の触媒と比較しても極めてフォームのキュア性改良に優れた有用な触媒となる新規な事実を見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤、整泡剤、及び他の助剤の存在下に反応させ、硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、触媒が、(A) 1, 3, 5-トリス(3-アミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジンと(B)ペンタメチルジエチレントリアミン及び/またはビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルから成る触媒であって、その触媒の重量比(A)/(B)が5/95~95/5の範囲である触媒を提供するものである。

【0009】次に、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の触媒は、(A) 1, 3, 5-トリス(3-アミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジンと(B)ペンタメチルジエチレントリアミン及び/またはビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルから成る触媒であって、その触媒の重量比(A)/(B)が5/95~95/5の範囲であり、より好ましくは20/80~80/20の範囲である触媒である。

【0011】本発明によれば、硬質ポリウレタンフォーム製造時、本発明の触媒の使用量は、通常、ポリオールを100重量部としたとき0.02~10重量部である。又、本発明の触媒に公知の有機錫化合物、有機鉛化合物などの金属触媒および他のアミン触媒を本発明の触媒機能を失わない範囲で適宜添加使用できる。他の触媒と組み合わせる場合、本発明触媒は触媒全量の30wt%以上使用されることが好ましい。

【0012】本発明の触媒を用いた硬質ポリウレタンの製造には、従来公知のポリオール、ポリイソシアネート及び必要に応じて発泡剤、整泡剤、その他助剤が使用できる。

【0013】ポリオールとしては、反応性水酸基を2個以上持つ、水酸基価200mg KOH/g~800mg KOH/gの範囲であるポリエーテルポリオール、ポリ

エステルポリオール、フェノールポリオールなどである。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、通常のシュクロース、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、アンモニア、エチレンアミンなどの脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物及び／又はこれらの混合物にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールなどがあげられる。ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と多価アルコールより製造されるもの、例えばポリエチレンアジベートやポリエチレンテレフタレート系などがあげられ、これらは廃棄物などから再生されたものでもよい。フェノールポリオールとしては、例えば、フェノール類とアルデヒド類を縮合反応して得られるノボラック型、レゾール型又は特殊レゾールであるベンジリック型のものが例示できる。

【0014】ポリイソシアネートとしては、従来公知の有機ポリイソシアネートであれば良く、例えばトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、それらの重合イソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート；またそれらをポリオールと反応させたトルエンジイソシアネートブレポリマー、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートブレポリマーなどのイソシアネート末端ブレポリマー；カーボジイミド変性などの変性イソシアネート；さらには、それらの混合ポリイソシアネートを例示できる。

【0015】発泡剤としては、水及び／または低沸点のCFC、HCFC、ハイドロフルオロカーボン（以下HFCと略す）、ペンタン等である。CFCとしては公知のハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン類が使用できるが、これらのうちCFC-11、CFC-12、トリクロロトリフルオロエタン（CFC-113）等の化合物が好ましい。HCFCとしてはオゾン破壊係数が低くCFC化合物代替として有望視されているHCFC-141b、HCFC-123、モノクロロジフルオロメタン（HCFC-22）、モノクロロジフルオロエタン（HCFC-142b）等の化合物が好適に使用される。HFCとしてはテトラフルオロエタン（HFC-134a）、1, 1, 1, 4, 4, 4ヘキサフルオロブタン（HFC-356）等である。ペンタンとしてはn-ペンタン、iso-ペンタン、シクロペンタンである。水及び／またはCFC、HCFC、HFC、ペンタンの使用量及び割合は一概には決められず、使用する発泡剤の種類、所望の密度及び物性に依りて決定される。

【0016】整泡剤としては、例えばオルガノポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン-グリコール共重合体等の非イオン系界面活性剤、またはこれらの混合物などであり、その量は特に規定されるも

のではないが通常、ポリオール100重量部に対して0.1~5.0重量部である。

【0017】本発明においては、必要に応じて、その他の助剤を添加することができ、従来公知の難燃剤、着色剤、増量剤、酸化防止剤、紫外線防止剤などが挙げられる。

【0018】

【発明の効果】本発明の触媒は硬質ポリウレタンフォーム製造時のキュア性に優れる。このため、モールド成型品においては脱型性に優れる為、生産性が向上する。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】実施例1

ヒドロキシル価420mg KOH/gを有するポリエーテルポリオール100重量部、発泡剤として水；1.8重量部、HCFC-141b；2.9重量部、シリコーン整泡剤；1.5重量部、触媒として1, 3, 5トリス（3-アミノプロピル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン（以下TAPHHTと記載）とペンタメチルジエチレントリアミン（以下PMDETAと記載）50/50重量比の組成物；1.70重量部を混合する。

【0021】この混合物に、ジフェニルメタンジイソシアネートをポリオール；100重量部に対し140重量部を添加、混合攪拌し、以下のモールド内に混合液を注入しフォームの評価を行った。

【0022】（1）2リットルのポリエチレンカップにてクリーム、ゲル、タックフリー、ライズタイムを評価。

【0023】（2）40℃に温度調節した25×25×8cmのアルミ製モールドに反応混合液を注入。反応開始後5分で脱型、脱型後2分時のフォームの厚みよりフォームの膨れを測定することによりフォームのキュア性を評価。触媒間のフォームの膨れ比較は、フォーム充填率115%で行った。フォームの膨れが小さい事はキュア性に優れる事を意味する。結果は表1に示す。

【0024】実施例2

触媒としてTAPHHT；0.55重量部、PMDETA；0.55重量部、ジメチルシクロヘキシルアミン（以下DMCHAと記載）；1.1重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表1に示した。

【0025】実施例3

触媒としてTAPHHT；0.50重量部、PMDETA；0.50重量部、テトラメチルエチレンジアミン（以下TMEDAと記載）；1.0重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表1に示した。

【0026】実施例4

触媒としてTAPHHTとPMDETAの20/80重量比の組成物；1.70重量部を使用する以外、実施例

1と同様に行った。結果は表1に示した。

【0027】実施例5

触媒としてTAPHHTとPMDETAの80/20重量比の組成物；2.00重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表1に示した。

【0028】実施例6

触媒としてTAPHHTとビス(2-ジメチルアミノエ\*

\*チル)エーテル70%ジプロピレングリコール溶液(以下BDME Eと記載)50/50重量比の組成物；1.90重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表1に示した。

【0029】

【表1】

例 NO. -	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
<b>触媒 (重量部)</b>						
TAPHHT	0.85	0.55	0.50	0.34	1.60	0.95
PMDETA	0.85	0.55	0.50	1.36	0.40	-
BDME E	-	-	-	-	-	0.95
TEDA-L33	-	-	-	-	-	-
TMHMDA	-	-	-	-	-	-
DMCHA	-	1.10	-	-	-	-
TMEDA	-	-	1.00	-	-	-
<b>反応性 (秒)</b>						
クリームタイム	8	10	10	7	12	9
ゲルタイム	61	59	61	60	61	61
タックフリータイム	85	77	85	64	84	67
ライズタイム	101	96	90	91	93	98
<b>フォーム物性 (フォーム熟練:115%)</b>						
フォーム密度 (kg/m <sup>3</sup> )	30.6	30.2	30.6	30.6	30.4	31.3
フォーム膨れ (mm)	1.64	1.74	1.95	2.12	2.03	2.15

フォーム膨れ：厚み80mmのモールドに発泡させた充填率115%フォームの脱型2分後の膨れ  
触媒量はポリオール100重量部に対する値

【0030】比較例1

触媒としてTAPHHT；2.80重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表2に示した。

【0031】比較例2

触媒としてPMDETA；1.70重量部使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表2に示した。

【0032】比較例3

触媒としてBDME E；2.50重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表2に示した。

【0033】比較例4

触媒としてトリエチレンジアミン；33%ジプロピレングリコール溶液(以下TEDA-L33と記載)；2.60重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。

結果は表2に示した。

【0034】比較例5

触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン(以下TMHMDAと記載)；2.20重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表2に示した。

【0035】比較例6

触媒としてDMCHA；3.0重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表2に示した。

【0036】比較例7

触媒としてTMEDA；2.40重量部を使用する以外、実施例1と同様に行った。結果は表2に示した。

【0037】

【表2】

例 NO. -	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
触媒 (重量部)							
TAPHHT	2.80	-	-	-	-	-	-
PMDETA	-	1.70	-	-	-	-	-
BDMEE	-	-	2.50	-	-	-	-
TEDA-L33	-	-	-	2.60	2.20	-	-
TMHMDA	-	-	-	-	-	3.00	-
DMCHA	-	-	-	-	-	-	-
TMEDA	-	-	-	-	-	-	2.40
反応性 (秒)							
クリウムタイム	16	6	4	20	16	13	13
ゲルタイム	60	60	60	59	60	61	61
タックフリータイム	81	64	65	70	73	85	85
ライズタイム	94	95	99	95	99	101	101
フォーム物性 (フォーム規格: 115%)							
フォーム密度 (kg/m <sup>3</sup> )	31.4	29.9	30.4	32.3	30.9	30.0	29.3
フォーム膨れ (mm)	2.68	2.72	3.30	4.40	3.54	2.83	2.99

フォーム膨れ: 厚み80mmのモールドに発泡させたフォーム充填率115%フォームの脱型2分後の膨れ  
 触媒量はポリオール100重量部に対する値

【0038】実施例1～6は比較例1～7に比べ大きな膨れ改良効果を有する。即ち、本発明を使用することに

よりキュア性が改良されるという効果が認められた。

95-159025/21 TOSOH CORP 93.09.09 93JP-224408 (25.03.28) C08G 18/18 (C08G 18/18, 101:00) Catalyst of hard polyurethane foam for refrigerator insulation - comprising 1,3,5-tris(3-aminopropyl)hexahydro-s-triazine and penta:methyl:di:ethylene:triamine, having good foam curability C95-073672	TOYJ 93.09.09 *JP 07082335-A
Mfg. catalyst of hard polyurethane foam comprises (A) 1,3,5-tris(3-aminopropyl) hexahydro-s-triazine (TAPHHT) and (B) pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) and/or bis(2-dimethylaminoethyl)ether, wherein wt. ratio (A)/(B) is in the range of 5/95-95/5.	A(2-A, 12-D4, 12-R6, 12-S2F) E(7-D13B, 10-B1D, 10-B1E)  foaming agent 1.8 pts., HCFC-14 al 29 pts., silicone foam controller 1.5 pts.; catalyst 50/50 mixt. of PMDETA and TAPHHT, 1.70 pts. To this mixt. diphenylmethanediisocyanate 140 pts. was added to 100 pts. of polyols. Reactivity: Cream time = 8 sec. Gel time = 61 sec. Tuck free time = 85 sec. Rise time = 101 sec. Foam property (filling rate 115%). Foam density = 30.6 kg/m3. Foam expansion = 1.64 mm. (CM) (5pp171DwgNo.0/0)
<u>USE</u> Used in insulation for refrigerators and in building materials.	
<u>ADVANTAGE</u> Product excels in curability at foam production. Productivity is high because of high mould releasability.	
<u>EXAMPLE</u> 100 pts. of polyetherpolyol (OH-value 420 mgKOH/g), water,	

JP 07082335-A